

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 00/78674 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01B 31/06, 199 55 971.6 19. November 1999 (19.11.1999) DE  
31/02, C09K 3/14, 5/14, H01B 3/02

(71) Anmelder und

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01885 (72) Erfinder: SCHÖNEFELD, Christa [DE/DE]; Heinrich-Zille-Weg 2, D-52511 Geilenkirchen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Juni 2000 (14.06.2000)

(72) Erfinder; und

(25) Einreichungssprache: Deutsch (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÖNEFELD, Tejas [DE/DE]; Ringstrasse 22, D-41849 Wassenberg (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(74) Anwälte: CASTEL, Klaus usw.; Patentanwaltskanzlei Liermann-Castel, Gutenbergstrasse 12, D-52349 Düren (DE).

(30) Angaben zur Priorität:

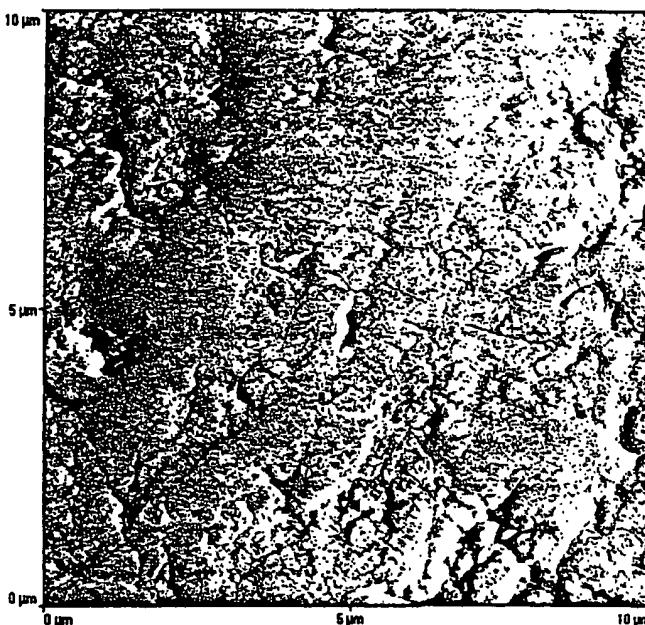
199 27 893.8	18. Juni 1999 (18.06.1999)	DE
199 27 894.6	18. Juni 1999 (18.06.1999)	DE
199 27 895.4	18. Juni 1999 (18.06.1999)	DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: METHOD FOR THE CHEMODYNAMIC PRODUCTION OF DIAMOND-TYPE CARBON STRUCTURES, DIAMOND-TYPE CARBON STRUCTURES AND USES OF DIAMOND-TYPE CARBON STRUCTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DYNAMISCH-CHEMISCHEN HERSTELLUNG VON DIAMANTARTIGEN KOHLENSTOFFSTRUKTUREN, DIAMANTARTIGE KOHLENSTOFFSTRUKTUREN UND VERWENDUNGEN VON DIAMANTARTIGEN KOHLENSTOFFSTRUKTUREN



(57) Abstract: In order to produce diamond-type carbon structures chemodynamically, a hybrid carbon phase is placed into a closed container and caused to chemically react with an energy vector, in order to obtain dispersed, condensed carbon as the reaction product. Said reaction product is exposed to an atomically hydrogen-supported low-temperature plasma so that a phase conversion of carbon into highly pure, cuboid lattice structures is obtained. Diamond-type carbon structures can thus be achieved which have approximately 100 % purity of the cuboid diamond phase. The crystallite sizes lie between 5 nm and 50 nm and the cluster size range lies between 50 nm and 20 µm. The particle diameters in the dispersion are between 40 nm and 500 nm. The inventive carbon structures are suitable for treating the surfaces of hard substances, or for use as electric insulators or as heat transfer media. For these applications, the diamond-type carbon structures are added to a suspension, a dispersion, an emulsion, a spray, a paste, a grease, a

wax or a lacquer system.

WO 00/78674 A1

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*



DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- 
- (57) **Zusammenfassung:** Zur dynamisch-chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen wird in einen geschlossenen Behälter eine hybride Kohlenstoffphase gegeben, die mit einem Energieträger zur chemischen Reaktion gebracht wird, um dispersen kondensierten Kohlenstoff als Reaktionsprodukt zu erzielen. Dieses Reaktionsprodukt wird einem atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasma ausgesetzt, so daß eine Phasenumwandlung von Kohlenstoff in hochreine kubische Gitterstrukturen erzielt wird. Dadurch sind diamantartige Kohlenstoffstrukturen zu erhalten, die eine Reinheit der kubischen Diamantphase von etwa 100 % aufweisen. Die Kristallitgrößen liegen im Bereich zwischen 5 nm und 50 nm und die Cluster-Größenordnungen zwischen 50 nm und 20 µm. Die Partikeldurchmesser in Dispersion betragen zwischen 40 nm und 500 nm. Die erfundungsgemäßen Kohlenstoffstrukturen eignen sich zur Oberflächenbearbeitung von harten Werkstoffen, als elektrischer Isolator oder als Wärmeübertragungsmittel. Hierzu werden die diamantartigen Kohlenstoffstrukturen einer Suspension, einer Dispersion, einer Emulsion, einem Spray, einer Paste, einem Fett, einem Wachs oder einem Lacksystem zugegeben.

Verfahren zur dynamisch-chemischen Herstellung von diamantartigen  
Kohlenstoffstrukturen, diamantartige Kohlenstoffstrukturen und  
Verwendungen von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen

Die Erfindung betrifft Verfahren zur dynamisch-chemischen Herstellung von  
5 diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, bei denen in einen geschlossenen  
Behälter eine hybride Kohlenstoffphase gegeben wird und mit einem  
Energieträger zur chemischen Reaktion gebracht wird, um dispersen  
kondensierten Kohlenstoff als Reaktionsprodukt zu bilden. Die Erfindung  
betrifft weiterhin verschiedene diamantartige Kohlenstoffstrukturen und  
10 Verwendungen derartiger Kohlenstoffstrukturen.

Disperser kondensierter Kohlenstoff wird als phasengewandelte Kohlen-  
stoffstruktur, insbesondere im Rahmen der synthetischen Diamanther-  
stellung, erzeugt. Neben statisch katalytischen Hochtemperatur-Druck-,  
Stoßdruck-, physikalischen (PVD) und chemischen (CVD) sowie kombi-  
15 nierten Verfahren finden auch sogenannte dynamische Verfahren Anwen-  
dung, die auf der chemischen Umsetzung energiereicher Stoffe und Ver-  
bindungen beruhen und zur Bildung von hexagonalen und kubischen Carbon-  
strukturen überwiegend in Form disperser und ultradisperser Systeme  
führen.

20 Die Grundlage der dynamisch chemischen Herstellung von diamantartigen  
Kohlenstoffstrukturen bilden die Gesetzmäßigkeiten, die sich bei der  
chemischen Umsetzung von hochenergetischen Stoffen, vorwiegend mit

negativer Sauerstoffbilanz, kurzzeitig vollziehen. Sie bestehen im wesentlichen darin, dass der bei der chemischen Reaktion dieser Stoffe freigesetzte und durch die Generatorgas-Reaktion charakterisierte kondensierte Kohlenstoff solchen Bedingungen ausgesetzt wird, dass eine 5 Phasenumwandlung in höher strukturierte Kristallgitter-Strukturen von stattfinden kann.

Die chemische Reaktion kohlenstoffhaltiger Energieträger wird in der Regel durch Explosivstoffe mit negativer Sauerstoffbilanz erreicht und in geschlossenen Hochdruckbehältern unter Bedingungen einer inerten Gas- 10 atmosphäre durchgeführt. Der atmosphärische Sauerstoff ist dabei weitestgehend mittels Vakuumierung des Behältersystems zu eliminieren, um eine inerte Gasatmosphäre durch spezielle inerte Gase oder deren Gemische, die jeweils unter funktionalem Druck stehen, zu erzielen. Diese inerte Gas- atmosphäre soll einer Regraphitierung der höher strukturierten Kohlenstoff- 15 Phasen entgegenwirken.

Diese Verfahren sind jedoch technisch und technologisch äußerst aufwendig und unökonomisch. Trotz Bereitstellung von ultradispersierten kondensierten Kohlenstoff-Phasen in den Reaktionsprozess werden nur wirtschaftlich 20 äußerst geringe Bildungsraten von etwa 8,0% bis 10,0% Massenanteil der jeweils hergestellten und erwünschten Kohlenstoffstrukturen, bezogen auf die Masse des eingesetzten Reaktions- bzw. Spendermaterials erreicht. Technologien dieser Art sind damit großtechnologisch und ökonomisch un-relevant.

Die mit diesem Verfahren hergestellten höher strukturierten Kohlenstoffsysteme enthalten bis zu 40% hexagonale Diamantstrukturen (minderwertiger Lonstelit) sowie bis zu 30% röntgenamorphe Phasen und restlich kubische Diamantanteile, die jedoch Phasenreinheiten von nicht mehr als 5 85% bis 95% aufweisen. Damit liegen mechanische Gemenge von unterschiedlichen Carbonstrukturen mit praktisch nicht definierbaren Systemeigenschaften vor, deren technisch-industrielle Verwendbarkeit in starkem Maße eingeschränkt ist.

Darüber hinaus enthalten diese Stoffkonfigurationen auf der Materialoberfläche eine Vielzahl an funktionalen Gruppen sowie Kohlenstoffatome mit freien Bindungen, die zu schwer definierbaren Oberflächenpolaritäten führen und damit erforderliche Vernetzungsprozesse im Verbund mit anderen Stoffen und Materialien erschweren oder sogar unmöglich machen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur 15 dynamisch chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen zu entwickeln, das eine wirtschaftliche Herstellungsweise bei gleichzeitig hoher Phasenreinheit ermöglicht. Darüber hinaus sollen diamantartige Kohlenstoffstrukturen mit definierten Eigenschaften bereitgestellt werden und neue Verwendungen derartiger Stoffe vorgeschlagen werden.

20 Verfahrensmäßig wird die Aufgabe mit einem gattungsgemäßen Verfahren gelöst, bei dem das Reaktionsprodukt einem atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasma ausgesetzt wird und eine Phasenumwandlung von

Kohlenstoffkombinationen in hochreine kubische Gitterstrukturen erzielt wird.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Verwendung eines atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasmas zu einer sehr hohen  
5 Prozessausbeute an hochreinen kubischen Gitterstrukturen führt.

Vorzugsweise wird zusätzlich ein Kohlenstoffspendersystem eingebracht. Dieses Kohlenstoffspendersystem weist vorzugsweise flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen auf, wobei vor allem mit organischen Kohlenwasserstoffverbindungen besonders gute Prozessergebnisse  
10 erzielt wurden.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass hybride Kohlenstoffsysteme, vorrangig flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen im Verbund mit kondensiertem bei der chemischen Umsetzung der Energieträger entstehendem Kohlenstoff in einen hoch energetischen und kurzzeitlichen chemischen  
15 und thermogasdynamischen Prozess derart eingeführt werden können, dass einerseits die Herausbildung von kondensiertem Kohlenstoff stoichiometrisch unterstützt wird und andererseits die Kovaleszens bereits formierter bzw. depositionierter Cluster aus der chemischen Reaktion eines eingesetzten Energieträgers initiiert und optimal im komplexen System vollzogen werden  
20 kann.

Der chemisch physikalische Bildungsprozess wird dabei unter Bedingungen eines atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasmas bei Anwesen-

heit von " $H \geq 9,12 \times 10^{17}$ " dahingehend unterstützt, dass die Elektronen-promovierung mit nachgesetzter Hybridisierung vorwiegend nicht nach Diffusions- sondern nach Martensid-Mechanismus erfolgt.

Dadurch wird es ermöglicht diamantartige Kohlenstoffstrukturen groß-  
5 technologisch in nano- und mikroskaligen Kristallitbereichen sowie in cluster- und polykristallinen Strukturen mit neuen Herausstellungs-eigenschaften ökonomisch zu produzieren. Die derart hergestellten diamant-artigen Kohlenstoffstrukturen können technisch so formiert werden, dass sie Ausgangsmaterialien für die Darstellung höher strukturierter Kohlenstoff-  
10 systeme, wie Fullerene, Hyper-Fullerene, Nano-Tubes, Onion-Like Carbons (OLC) u.a. bilden.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin diamantartige Kohlenstoff-strukturen, die sich dadurch auszeichnen, dass die Reinheit der kubischen Diamantphase bei 99%, vorzugsweise bei 100% liegt (NJC Scan 1/X-Ray-  
15 Pattern). Die Kristallitgrößen der Kohlenstoffstrukturen liegen im Bereich zwischen 5 nm und 50 nm (X-ray diffraction). Clustergrößenordnungen von 50 nm bis 20  $\mu\text{m}$  (scanning electron microscope) wurden erreicht sowie Partikeldurchmesser in Dispersion von 40 nm bis 500 nm (photon correlation spectroscopy). Röntgenamorphe Phasen treten nicht auf.

20 Durch die Verfahrensführung können verschiedene Parameter des Materials variiert oder dotiert (cloning) werden: spezifische Oberflächenwerte, spezifische Magnetisierbarkeit, Zeta-Potential, spezifischer elektrischer

Widerstand, freie Energie in Bezug auf Wasserdampfaufnahme u.a. Auf diese Weise sind vor allem folgende Merkmale steuerbar: Porositäten und Sorptionseigenschaften, Charakteristika, die definitive Vernetzungsparameter ergeben, Oberflächenpolaritäten in hydrophiler bzw. hydrophober 5 Auslegung, Transfer-, elektrische Isolations- sowie Halbleitereigenschaften u.a.

Für das Super- und End-Finishing sowie für das Polishing, insbesondere das Nano-Polishing, das Planarisieren und das Trowalieren von harten und superharten Werkstoffoberflächen werden gegenwärtig synthetische 10 hochharte Werkstoffe (Diamant kubisches Bornitrit, Metalloxide u.a.) verwendet, die aufgrund ihrer spezifischen Charakteristika, insbesondere der Blocking-isometrischen Formgebung und der damit in enger Beziehung stehenden Neigung zur Spaltflächenbildung bei entsprechenden mechanischen Belastungen gute abrasive Leistungen gewährleisten. Bei der Erzielung 15 gegenwärtig in zunehmendem Maße geforderter hoher Oberflächengüten, vorwiegend in Nano-Bereichen stoßen diese Materialien jedoch an die Grenzen der technischen Machbarkeit. Polykristalline Diamantstrukturen der Art MYPOLEX der Firma DuPont (Erzeugung durch externe Explosionssynthese) haben gegenüber natürlichen und konventionell 20 synthetisierten Industriediamanten folgende Vorteile:

- ungeordnete Morphologie ohne bedeutende Spaltflächen ("selbstschärfende Teilchen") mit lateralen Mikroriss oder Spallationsmechanismen,

- gleichbleibende Härtecharakteristika und
- zwei bis dreimal größere spezifische Oberflächen.

Sie können jedoch den Bereich von 0,005  $\mu$ Ra sowie Polspitzenrezessionen (PTR) von 0,01  $\mu$  nicht unterschreiten. Darüber hinaus ist der industrielle  
5 Einsatz von Myplexkonfigurationen und anderen Diamanthochleistungssystemen äußerst kostenintensiv und bei einer Reihe technischer Anwendungen nicht optimal und zielführend.

Die beschriebenen erfindungsgemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen können jedoch durch dynamisch-chemische Hybridtechnologien ökonomisch  
10 effizient produziert werden und weisen eine Vielzahl spezifischer Eigenschaften auf, die sie gegenüber konventionellen Industriediamantkonfigurationen herausstellen.

Aufgrund der spezifischen Eigenschaften, insbesondere von Morphologie und Kornform sowie der spezifischen Oberflächencharakteristika und des  
15 mittleren Zeta-Potentials der erfindungsgemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen können an superharten Werkstoffoberflächen Finishwerte von Ra = 2 nm bis 10 nm sowie Polspitzenrezessionen von PTR = 0,5 nm bis 2 nm erreicht werden. Außerdem sind polishing Geschwindigkeiten von etwa 0,3  $\mu$ m bis 5,0  $\mu$ m pro Minute erzielbar, die optimale, schonende Glättungs-  
20 effekte zur Folge haben.

Die Figuren 1 bis 4 zeigen die Ergebnisse der erfindungsgemäßen Nano-Politur einer vorgeschliffenen Oberfläche aus Siliziumnitritkeramik im Vergleich zu einer Hochleistungsdiamentkörnung. Die Figuren 1 und 2 zeigen eine Siliziumnitritkeramik, die geschliffen wurde und anschließend 5 mit einer handelsüblichen Diamantsuspension poliert wurde. Die Figuren 3 und 4 zeigen im Gegensatz hierzu eine Nano-High-Endpolitur mit einer wässrig-kationisch, kurzkettigen Suspension aus diamentartigen Kohlenstoffstrukturen an einer geschliffenen Siliziumnitritkeramik.

Maßgebend für die vorteilhafte Verwendung von diamentartigen Kohlenstoffstrukturen zur Oberflächenbearbeitung von harten Werkstoffoberflächen sind 10 unter anderem die linsenförmige (ogivale) Korngestaltung der Einzelkristalline sowie der Syntheseprozess, der einen Kristallbildungsprozess von "unten" gewährleistet. Das heißt, das Korn bzw. die entsprechenden Clusterkonfigurationen wachsen auf eine definierte Größe 15 auf und werden nicht, wie derzeit üblich, mittels Mahlvorgängen aus größeren Korngebilden gebrochen, was unweigerlich zu schärferen Konturen und zur Herausbildung von kohärenten Spaltebenen bei gleichzeitig verminderter Druckfestigkeit führt.

Die erfindungsgemäßen diamentartigen Kohlenstoffstrukturen eignen sich vor 20 allem für die folgenden Behandlungsverfahren:

- Behandlung hochfester Keramiken, von Edelsteinen und Sonderwerkstoffen für Elemente und Baugruppen der Mikro- und

Hochleistungselektronik. Die optimale polishing-speed liegt hierbei zwischen 0,3 µm und 5 µm pro Minute.

- Präzisionspolituren an metallbeschichteten Teilen einer Memory-Disc oder von Metallspiegeln,
- 5 - Behandlung von Teilen und Baugruppen aus Polykarbonaten wie Brillengläsern u.a.
- Behandlung von optischen, optronischen und Laserbaugruppen sowie Magnetkopfsystemen,
- Behandlung von orthopädischen und Dentalprothesen
- 10 - für Mikro-Honwerkzeuge, Miniatur- und Präzisionskugellager, für mechanische Dichtungs- und Gleitsysteme (wie unter anderem Pumpen, Ventile, Zylinder, Kolben, Lager, Buchsen sowie Oberflächen von Umformstempeln)
- metallurgraphische und kristallographische Präparationen,
- 15 - Behandlung von Elementen und Baugruppen aus Polyacryl (zum Beispiel Fenster für Flugzeugkabinen u.a.) sowie von Kontaktlinsen,
- Polituren komplizierter und nichtplanarer Oberflächen mittels Gleitschleifen (Trowalisieren) sowie Planarisieren von Elementen der Hochleistungs- und Mikroelektronik.
- 20

Zum Erreichen der angestrebten Kenn- und Leistungscharakteristika sind die erfindungsgemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen in speziell dafür ausgelegte Trägermedien einzugeben. Als Trägermedien eignen sich wässrige und organische wasserlösliche Suspensionen, Emulsionen, Trays,  
5 Fette, Pasten und Wachse.

Eine weitere vorteilhafte Verwendung von diamantartigen Kohlenstoff, insbesondere der oben beschriebenen Kohlenstoffstrukturen liegt im Einsatz als elektrischer Isolator. Außerdem können die diamantartigen Kohlenstoffstrukturen als Wärmeübertragungsmittel verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn neben der hohen Fähigkeiten zur elektrischen Isolation die Eigenschaften zum optimalen Transfer von Wärmeenergie von einem Körper auf den anderen genutzt werden können. Dies ist eine typische Aufgabestellung bei verlustbehafteten elektronischen Bauteilen. Die Erfindung beschreibt daher eine vorteilhafte Anwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, vorwiegend in Nano- und Mikrokörnungsbereichen als elektrische Isolier- oder thermische Transfermittel. Dies wird durch das Einbringen der Kohlenstoffe in Pasten, Kleber, Lacke, Fette, Lote und in kompositäre Werkstoffverbunde vorrangig für den technisch-industriellen Einsatz in Bereichen der Hochleistungselektronik, Mikroelektronik sowie  
10 Elektrotechnik und Energetik erreicht.  
15

Bei elektronischen Bauteilen, insbesondere bei Halbleiterbauelementen besteht eine große Temperaturabhängigkeit bezüglich Linearität und Funktionsfähigkeit. Geht man davon aus, daß zum Beispiel Sperrschielt-

kristalle aus Germanium in Temperaturbereichen zwischen 85 °C und 100 °C belastbar sind und die Linearität der Bauelemente oft nur in einem begrenzten Bereich schaltungstechnisch ausreichend ist, muss produzierte Wärme nach Außen abgeleitet werden, um die Betriebsbereitschaft zu gewährleisten und den Halbleiter in einem festgelegten Temperaturfenster zu halten.

- Gegenwärtig wird mit Hilfe von Kühlkörpern die aktive wärmeabgebende Oberfläche vergrößert. Da jedoch diese Hochleistungsbauelemente nicht plan sind und deshalb eine gewisse Rauigkeit aufweisen, werden sie mittels eines sogenannten wärmeleitenden Mediums mit dem Kühlkörper verbunden. Diese Medien müssen dabei gleichzeitig eine außerordentlich hohe elektrische Isolierfähigkeit aufweisen und eine optimale Anpassung an die entsprechende Oberfläche garantieren ohne andererseits ein Fließverhalten zu zeigen.
- Bisher bekannte Pasten, Fette, Lacke, Kleber, Lote, Foliensysteme u.a. deren thermische Transfereigenschaften durch ihre spezifische und material-abhängige Leitfähigkeit beschrieben werden, können physikalisch bedingt Leitwerte von 2,5 W/mK bisher nicht überschreiten. Außerdem ist bei den bekannten Medienwerkstoffen wie Glimmer, Aluminiumoxid, Bornitrit oder Berylliumoxid nachteilig, daß sie zum Teil hoch toxisch sind (zum Beispiel Berylliumoxid) und einen hohen spezifischen thermischen Leitwiderstand aufweisen. Dies betrifft insbesondere keramische und polimerische Foliensysteme. Viskose Systeme wie Pasten, Fette, Lacke, Kleber u.a.

können meist nicht bereits während des Herstellungsprozesses der zu kühlenden elektronischen Komponente aufgebracht werden und sind daher schwer zu handhaben.

Die Verwendung diamantartiger Kohlenstoffstrukturen als elektrischer Isolator von Wärmeübertragungsmitteln führt zu erheblich verbesserten Kenn- und Leistungscharakteristika und gewährleistet eine optimale Verarbeitung mit dem entsprechenden Medienträger in Anpassung an die jeweilige Komponente. Gleichzeitig stellt dabei das erfindungsgemäße Material einen optimalen elektrischen Isolator dar und führt zur Verbesserung einer Reihe weiterer Leistungscharakteristika des Gesamtsystems wie Härte, Dielektrizitätskonstante, Durchschlagsspannung, spezifische Dichte, Zug-, Bruch-, und Durchdrückfestigkeit, Dehnung, Verlustfaktor u.a.

Das erfindungsgemäße Material ist anwendungsspezifisch dotierbar und lässt sich großtechnologisch und kostengünstig herstellen. Die technische Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit sowie die Leistungsfähigkeit gängiger Elektronikkomponenten lässt sich darüber hinaus durch optimierte Verlustleistungsabfuhr ohne konstruktive Änderungen der Baugruppen und Bauteile erheblich steigern.

Zum Erreichen der Kenn- und Leistungscharakteristika werden entsprechenden Trägersystemen diamantartige Kohlenstoffstrukturen in fester hochdisperser Form oder als Suspension, Dispersion oder Emulsion beigegeben. Erfindungsgemäß weisen dabei die so beigegebenen Kohlenstoff-

strukturen hochstrukturierte Oberflächen sowie Formen auf, die insbesondere eine gezielte Variierung der erforderlichen Vernetzungs-, Suspendier- und Dispergiereigenschaften ermöglichen, um optimale Systemcharakteristika zu gewährleisten.

- 5 Im folgenden werden verschiedene Anwendungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens und zur Verwendung der erfindungsgemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen dargestellt und näher beschrieben.

Zur dynamisch chemischen Herstellung diamantartiger Kohlenstoffstrukturen wird in das Zentrum eines geschlossenen Hochdruckreaktorsystems 10 (autoklav) mit geometrischen Abmessungen im Verhältnis L/H mod 8,6 bis 9,2 (L=Länge, H=Höhe) sowie R/H mod 4 bis 6 (R=innerer Radius) im Volumen 3,0 m<sup>3</sup> ein Energieträger wie beispielsweise 2, 4, 6 Tri-Nito-Toluol/Zyklotrimethylentrinitramin (50/50) der Masse 0,5 kg mit zylindrischer Form eingebracht. Die chemische Umsetzung des 15 Energieträgers hat dabei unter Bedingungen eines leichten Vakuums (ca. 2 mm Hg) zu erfolgen, das durch eine entsprechende Vakuumpumpe erzeugt wird. Hierbei sind folgende Prozessparameter einzuhalten:

- Druckplateau im chemischen Peak: P= 20 bis 30 Gpa
- Temperaturplateau im chemischen Peak: T ≥ 4.000 K
- 20 - Länge des P/T-Plateaus: T ≤ 3 x 10<sup>-6</sup> s
- Umsetzungsgeschwindigkeit: D ≥ 8,32 x 10<sup>3</sup> m/s.

Die Initiierung der chemischen Reaktion erfolgt mittels eines elektrisch erzeugten thermischen und dynamischen Impulses (Elektrodetonator).

### Beispiel 1

- 5 Unter Einhaltung der oben genannten technologischen Rahmenbedingungen wird bei 4.000 K ein atomarwasserstoffgestütztes Niedertemperaturplasma erzeugt:
- Teilchenanzahl in cm<sup>3</sup>:  ${}^{\text{n}}\text{H} \geq 9,4 \times 10^{17}$ ;  ${}^{\text{n}}\text{O} \geq 4,7 \times 10^{17}$
  - Dichte [g/cm<sup>3</sup>]:  $2,3 \times 10^{-5}$
- 10 - Enthalpie [J/kg]:  $3,4 \times 10^4$
- spezifische Wärme [J/gK]: 32,5.

Für die unterstützende chemische Formierung kubischer Kohlestoff-Strukturen wird über eine, das Energieträgersystem umgebende Wasservorlage unter Einwirkung der oben angegebenen Prozessparameter (Druck, 15 Temperatur, Zeit) ein Wasserdampfplasma erzeugt. Die Dicke der Wasservorlage entspricht hierbei dreimal dem Durchmesser des zylindrischen Körpers des eingesetzten Energieträgers.

Die im Ergebnis dieses Prozesses formierten diamantartigen Kohlenstoffstrukturen zeichnen sich durch folgende Parameter und Charakteristika aus:

- Prozess-Output (Prozessausbeute) an erfindungsgemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen 10,43 % (bezogen auf die eingesetzte Masse des Energieträgers)
- Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase: 2 θ = 100 %, kein Nachweis röntgenamorpher Phasenanteile (vgl. Fig. 5)
- 5 - spezifische Oberfläche: 267,85 m<sup>2</sup>/g
- Zeta-Potential: + 10 mV
- Oberflächenpolarität: hydrophob
- weitere Parameter entsprechend den Figuren 1 und 2.

10

### Beispiel 2

Unter Beibehaltung der generellen technologischen Rahmenbedingungen sowie der Bedingungen zur Erzeugung eines atomarwasserstoffgestützten Niedertemperatur-Wasserdampf-Plasmas gemäß Beispiel 1 sind vor der 15 Initiierung der chemischen Umsetzungsreaktion gas-/flüssige Trägergemische wie beispielsweise Äthylen/Butan/Propan im Volumenverhältnis 20/40/40 mit einem Druckniveau im Bereich von 0,3 Mpa bis 0,8 Mpa in das Hochdruckreaktorsystem einzubringen oder einzublasen.

Dadurch ändern sich die Kenn- und Leistungscharakteristika der erzeugten 20 diamantartigen Kohlenstoffstrukturen wie folgt:

- Prozess-Output an erfindungsgemäßen Kohlenstoffstrukturen: 12,42 %
  - Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase: 100 %
  - spezifische Oberfläche: 298,85 m<sup>2</sup>/g
- 5        - Zeta-Potential: +5,6 mV
- Oberflächenpolarität: schwach hydrophob

### Beispiel 3

Gemäß diesem Ausführungsbeispiel werden unter Beibehaltung der oben  
10 beschriebenen Bedingungen zur Erzeugung eines atomarwasserstoff-  
gestützten Niedertemperatur-Wasserdampf-Plasmas vor der Initiierung der  
chemischen Umsetzungsreaktion flüssige organische Kohlenstoffspender-  
systeme der aliphatischen Reihe, wie Grenzkohlenwasserstoffe oder ein- oder  
mehrwertige Alkohole (zum Beispiel Ethylenglycol) in Form einer  
15 Ummantelung zwischen zylindrischem Körper des Energieträgers und  
Wasservorlage in das System eingebracht.

Die Masse ( $M_{KS}$ ) des Kohlenstoffspendersystems ist dabei wie folgt zu  
ermitteln:

$$M_{KS} = A \times M / 100-A, [\text{g}]$$

A = %-Anteil des Kohlenstoffspendersystems im Gesamtreaktionssystem und M = Masse Energieträger + Masse Kohlenstoffspender, wobei A (%) in Bereichen von 13,8 bis 15,1 liegen muss.

Dieser Verfahrensschritt liefert erfindungsgemäße diamantartige Kohlenstoff-  
5 strukturen mit überwiegend nachstehenden Eigenschaften:

- Prozess-Output: 31,6 %
- Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase: 100 %
- spezifische Oberfläche: 325,65 m<sup>2</sup>/g
- Zeta-Potential: - 4,5 mV
- 10 - Oberflächenpolarität: schwach hydrophil.

#### Beispiel 4

Bei diesem Ausführungsbeispiel werden sämtliche Parameter des Beispiels 3 beibehalten und als Kohlenstoffspendersysteme ungesättigte Alkohole (wie  
15 beispielsweise Propargylalkohol oder Allylalkohol) bzw. aromatische Verbindungen (wie beispielsweise Benzol, Nitrobenzol oder Acetonitril) eingesetzt. Der dabei einzusetzende Wert von A (%) muss im Bereich zwischen 12,8 und 17,3 liegen.

Die dadurch zu erzeugenden diamantartigen Kohlenstoffstrukturen weisen folgende Charakteristika auf:

- Prozess-Output: 52,4 %
- Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase: 100 %
- 5 - Zeta-Potential: + 10,0 mV
- spezifische Oberfläche: 348,50 m<sup>2</sup>/g
- Oberflächenpolarität: stark hydrophil.

#### Beispiel 5

- 10 Unter Beibehaltung der generellen technisch-technologischen Parameter wird in der Hochdruckreaktoreinheit in Form einer Ummantelung des zylindrischen Energieträgersystems ein wässriger Slurry aus DLSC-Material (zum Beispiel mit den Technologiestufen der Beispiele 1 bis 4 hergestellt) und 5 bis 8 % Wasser (entionisiert) etabliert. Die Masse des Slurry-Systems  
15 hat mindestens dem 1,35-fachen der Masse des Energieträgers zu entsprechen. Die hierdurch entstehenden diamantartigen Kohlenstoffstrukturen stellen sich in polykristalliner Form (PK-DLSC) mit typisch gespreizten X-ray-Pattern-Peaks bei (111), (220) und (311) dar. Das X-ray-Muster ist in Figur 6 gezeigt.

Die Kristallitgrößen liegen in Bereichen von 5 bis 20 nm und sind über sp<sup>3</sup>-Hybridisierung entsprechend polykristallisiert. Die somit vorliegenden Polykristalle mit einer 100 %-igen Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase bewegen sich in Korngrößenbereichen von etwa 0,5 µm bis 15 µm, wobei ein Medianwert von 3,43 µm sowie Standardabweichungen von weniger als 2,41 µm erreicht werden können. Die Figur 7 zeigt das Korngrößenverteilungsdiagramm. Der Prozess-Output dieses technologischen Verfahrens beträgt ca. 50 %.

Die folgenden Kenn- und Leistungscharakteristika werden von den diamantartigen Kohlenstoffstrukturen sämtlicher Beispiele 1 bis 5 erreicht:

Modifikationsfarbe	hellgrau bis schwarz
Phasenanteil Carbon cub.	98 - 100 % [(111)50/37 = 2 Θ]
Kornform - monokristallin/Cluster	ogival
Körnungsbereich monokristallin/Cluster	- 5 nm - 10 µm 50 nm - 20 µm
Schüttdichte, mittlere	0,4 g/cm <sup>3</sup>
Dichte, pykrometrische	3,42 g/cm <sup>3</sup>
Oberfläche, spezifische	200-350 m <sup>2</sup> /g

Magnetisierbarkeit, spez.	$> 4 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$
Zeta-Potential	- 15/+ 10 mV
Bestandteile, unverbrennbar	< 2 %
Anteile, flüchtige	< 3 %
Beimengungen	
Wasserstoff	< 0,9 %
Stickstoff	< 2,0 %
Sauerstoff	< 10,0 %
Wärmekonduktivität	1.300-2.100 W/mK
Ausdehnungskoeffizient, linear	$1,1-3,6 \times 10^{-6} \text{ K}$
Oxidationstemperatur a.d. Luft	> 400 °C
Graphitisierungstemperatur in Vakuum	1.100-1.250 °C

### Prototyp 1

hydrophilisierte spezifische Oberflächenparameter

spezifische Magnetisierbarkeit: (- 0,4) Lambda x 10<sup>-8</sup> m<sup>3</sup>/kg

spezifischer elektrischer Widerstand: 1,6 x 10<sup>10</sup> Ohm x m

5 freie Energie (Wasserdampfaufnahme): - 973,2 mJ/g x Mol

### Prototyp 2

hydrophobisierte spezifische Oberflächenparameter

spezifische Magnetisierbarkeit: (0,36) Lambda x 10<sup>-8</sup> m<sup>3</sup>/kg

10 spezifischer elektrischer Widerstand: 6,6 x 10<sup>10</sup> Ohm x m

freie Energie (Wasserdampfaufnahme): - 2,22 mJ/g x Mol

Die beschriebenen sogenannten DLSC-Materialien in mono- sowie polykristalliner Darstellungsform stellen eine neue Generation von hochstrukturierten Kohlenstoffsystemen dar, deren generelle Kenn- und  
15 Leistungscharakteristika der kubischen Kristallgitter-Phase des reinen Diamant entsprechen und darüber hinaus eine Reihe spezifischer, chemisch-physikalischer und vor allem dotiert variierbarer Eigenschaften aufweisen. Das vorliegende Material gestattet es somit, aus morphologischer Sicht relevante technische Schnittstellen für den Übergang zu hyperstrukturierten

Kohlenstoffsystemen, insbesondere zu Fulleren, Hyper-Fulleren in Form von Onion-Like-Carbons sowie Nano-Tubes zu realisieren.

Unter additiver Einbringung der oben genannten und vorliegend dargestellten Eigenschaften ist das Material sowohl in eigenständiger Form als auch im  
5 Verbund mit anderen Werkstoffen (Composites) vorteilhaft gegenüber bekannten Stoffen sowie konventionellen Substanzen, vor allem für die im folgenden aufgeführten Applikationsfelder einsetzbar:

- Abrasive und tribologische Systeme für Nano-High-Finishing von hochvergüteten Werkstoffoberflächen
- 10 - Transfer- und Isolationssysteme
- Ingenieur-Composite
- Beschichtungssysteme
- ausgewählte bio- und gentechnische Werkstoffe.

Für die Oberflächenbehandlung von harten und superharten Werkstoffen sind  
15 die DLSC in speziell dafür ausgelegte Trägermedien einzugeben. Dies wird anhand der folgenden Beispiele exemplarisch erläutert:

#### Beispiel 1

Wässrige Suspensionen von Sprays auf der Basis kationischer kurzkettiger Suspendierhilfsmittel (Dispergier- und Stabilisierungssysteme) mit  
20 Polyrisationsgraden von ca. 100 bis 5.000.

## (1) Suspension: DLSC - S/0,n.....,n

Inhaltsstoffe:

- 5     • DLSC, monokristallin, Korngrößenklassierung 0,n.....,n : 0,1- 25,0 %  
     • Poly-Dimethyldiallylammoniumchlorid  
       Natriumpolyacrylat  
       Chitosan : 1,0 - 8,0 %  
     • Destilliertes Wasser : : % - Restanteil  
 10    • PH -Wert : 4 -12

## (2) Suspension: DLSC - S I / 0,n.....n

Inhaltsstoffe:

- 15    • DLSC, polykristallin, Korngrößenklassierung 0,n.....n : 0,1 -10,0 %  
     • Poly-Dimethyldiallylammoniumchlorid : 2,0 4,0 %  
     • Destilliertes Wasser : % - Restanteil  
     • PH-Wert :4-12

20

## (3) Spray: DLSC - Sp / 0,n.....n

Inhaltsstoffe: - wie (1) -

- 25    Träger- / Treibmittel: Polyglykol, Propan, Butan

## (4) Spray: DLSC - SpI / 0,n .....,n

Inhaltsstoffe: -wie (2) -

Träger- / Treibmittel: - wie (3) -

## 35    (5) Slurry: DLSC – PRM/0,n.....n

Inhaltsstoffe:

- Komposit Graphit-Kohlenstoff/DSC (70/30) : 0,1 - 20 %  
    • Poly- Dimethyldiallylammoniumchlorid : 1,0 - 8,0 %  
    • Destilliertes Wasser : % -Restanteil  
 40    •PH-Wert :4-12

(6) Slurry: DLSC - SL / 0,n1 .....n1 / 0,n2.....n2

Inhaltsstoffe:

- DLSC, monokristallin, Körnungsklassen 0,n1 .....n1 : 0,1-15 %
- Industriediamant, monokristallin, Körnungsklassen 0,n2.....n2 : 0,05 – 2,0%
- 5 • Destilliertes Wasser : %-Restanteil
- PH – Wert : 4-12

## 10 Beispiel 2

DLSC – Emulsion auf der Basis wasserlöslicher organischer Verbindungen

(1) Emulsion: DLSC – E / 0,n.....n

Inhaltsstoffe:

- 15 • DLSC, monokristallin, Körnungsklassen 0,n.....n : 1,0 – 8,0 %
- Silikonöl AK 230 : 6,0 %
- Hoechstwachs S : 5,0 %
- Olein : 0,7 %
- Testbenzin : 20,0 %
- 20 • Diethylaminoethanol : 1,3 %
- Ethylenglykol : 5,0 %
- Destilliertes Wasser : % - Restanteil

## 25 (2) Emulsion: DLSC – EI / 0,n.....n

Inhaltsstoffe:

- DLSC, polykristallin, Körnungsklassen 0,n.....n : 0,5 – 6,0 %
- wie (1)

## 30

### Beispiel 3

DLSC - Pasten /wachse auf vier Basis wasserlöslicher organischer Verbindungen

(1) Paste: DLSC - P / 0,n ....n

Inhaltsstoffe:

- 35 • DLSC, monokristallin, Körnungsklassen 0,n.....n : 4,0 – 12 %
- Hoechstwachs KSL : 5,0 %
- Stearinsäure, technisch : 4,0 %
- Petroleum : 10,0 %
- 40 • Zitronensäure : 5,0 %
- Kaliumhydioxid (86 %) : 6,0 %
- Destilliertes Wasser : % - Restanteil

- (2) Paste: DLSC - P 1 /0,n ..... ,n  
 Inhaltsstoffe:  
 • DLSC, polykristallin, Körnungsklassen 0,n.....,n : 1,0 - 10 %  
 5     • - wie (1)

Der Kundennutzen für verschiedene Anwendungsgebiete relativ zum besten Stand der Technik ist im folgenden dargestellt:

Wärmeleitsysteme als Folien, Kleber, Vergussmassen, Pasten, Lote, Tapes

Systemparameter	Added-Value-Factor [AVF]
Wärmeleitfähigkeit	> 7
Thermischer Widerstand	> 5
Dielektrizitätskonstante [60 Hz]	> 2
Dielektrizitätskonstante [1 kHz]	> 3
Temperaturbereich (Dauerbetrieb)	1,3
Spez. Volumen-/Durchgangswiderstand	> 2,3
Durchschlagsspannung	> 1,7
Härte Shore A	> 1,3
Spezifische Dichte	< 1,8

Zugfestigkeit	> 2,6
Bruchfestigkeit	1,3
Dehnung	< 2
Durchdrückfestigkeit	> 1,3
Verlustfaktor [60 Hz]	> 35
Verlustfaktor [1 kHz]	> 20

gravierende Erhöhung der Chemikalienstabilität sowie der Festigkeit gegenüber gasförmigen und flüssigen aggressiven Medien

- 5 Abrasive und Tribologische Systeme als Suspensionen, Emulsionen, Wachse, Sprays, Trockenmittel ...

Systemparameter	Added-Value-Factor [AVF]
Verringerung des Reibungskoeffizienten	> 1,9
Erzielung von Rauigkeitsgüten bis in den Molekularbereich	< 5 - 10 nm

Ingenieurkeramiken, Ingenieurpolymere, Tapes, Beschichtungen, Nano-Composites ...

Systemparameter	Added-Value-Factor [AVF]
Abriebfestigkeit	> 1,8
Frikionskoeffizient	> 1,8
Dehnungsspannung bei 300 % Längung	1,9
Dehnungsfestigkeit	> 1,45
Relative Längung	> 1,35
Rissbildungswiderstand	> 2,4
Erhöhung der funktionalen Standfestigkeit von Elementen, Baugruppen und Teilen	3 - 20

Oberflächenbeschichtungen als Pulver-, Galvanische-, oder Polymerbeschichtungen

Systemparameter	Added-Value-Factor [AVF]
Mikrohärte	> 2
Verschleiß	> 1,8
Reibungen gegen Stahl	> 12-30
Standfestigkeiten	> 4-15
Lebensdauerzyklen	> 4-15

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur dynamisch-chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen,
  - bei dem in einen geschlossenen Behälter eine hybride Kohlenstoffphase gegeben wird und
  - mit einem Energieträger zur chemischen Reaktion gebracht wird, um dispersen kondensierten Kohlenstoff als Reaktionsprodukt zu bilden,
- 10 5 *dadurch gekennzeichnet, daß* das Reaktionsprodukt einem atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasma ausgesetzt wird und eine Phasenumwandlung von Kohlenstoffkombinationen in hochreine kubische Gitterstrukturen erzielt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet, daß* zusätzlich ein Kohlenstoffspendersystem eingebracht wird.
- 15 10 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, *dadurch gekennzeichnet, daß* das Kohlenstoffspendersystem flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen aufweist.

- 30 -

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, *dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffspendersystem organische Kohlenstoffverbindungen aufweist.*
5. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, *dadurch gekennzeichnet, daß die Reinheit der kubischen Diamantphase bei 99 % vorzugsweise bei 100 % liegt.*
6. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, *dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallitgrößen im Bereich zwischen 5 nm und 50 nm liegen.*
7. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, *dadurch gekennzeichnet, daß die Cluster-Größenordnungen zwischen 50 nm und 20 µm liegen.*
8. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, *dadurch gekennzeichnet, daß die Partikeldurchmesser in Dispersion zwischen 40 nm und 500 nm liegen.*
9. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Oberflächenbearbeitung von harten Werkstoffen.
10. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als elektrischer Isolator.
11. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als Wärmeübertragungsmittel.

- 31 -

12. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als Zusatz zu einer Suspension, Dispersion, Emulsion, einem Spray, einer Paste, einem Fett oder einem Wachs.

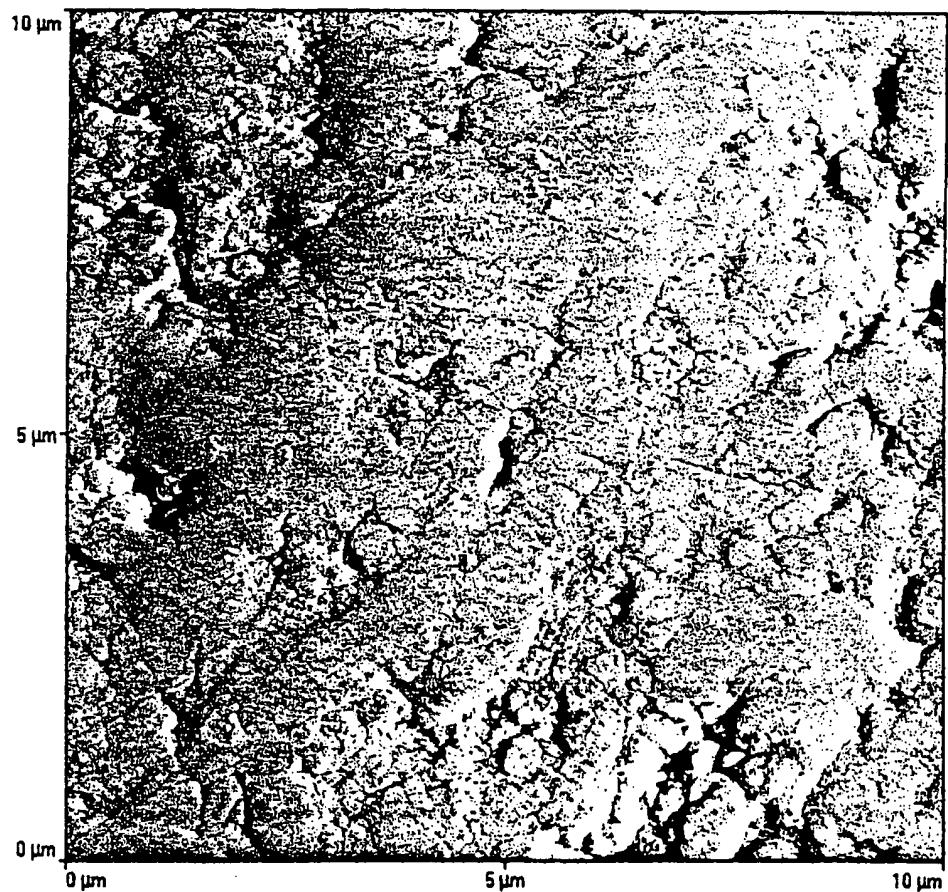


Fig. 1

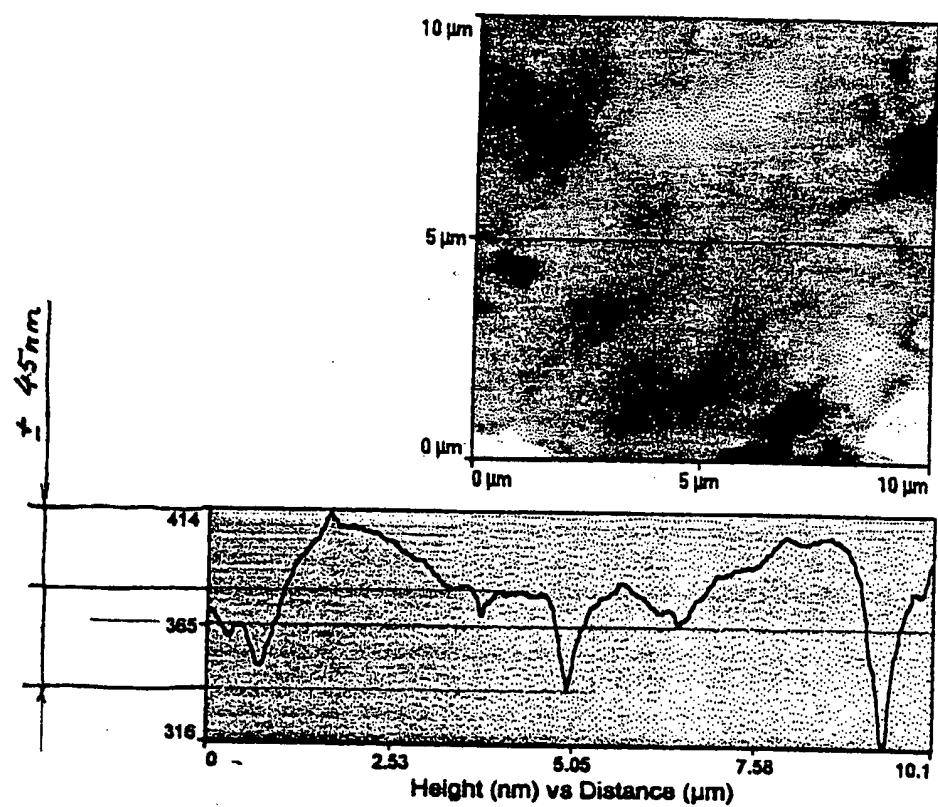


Fig. 2

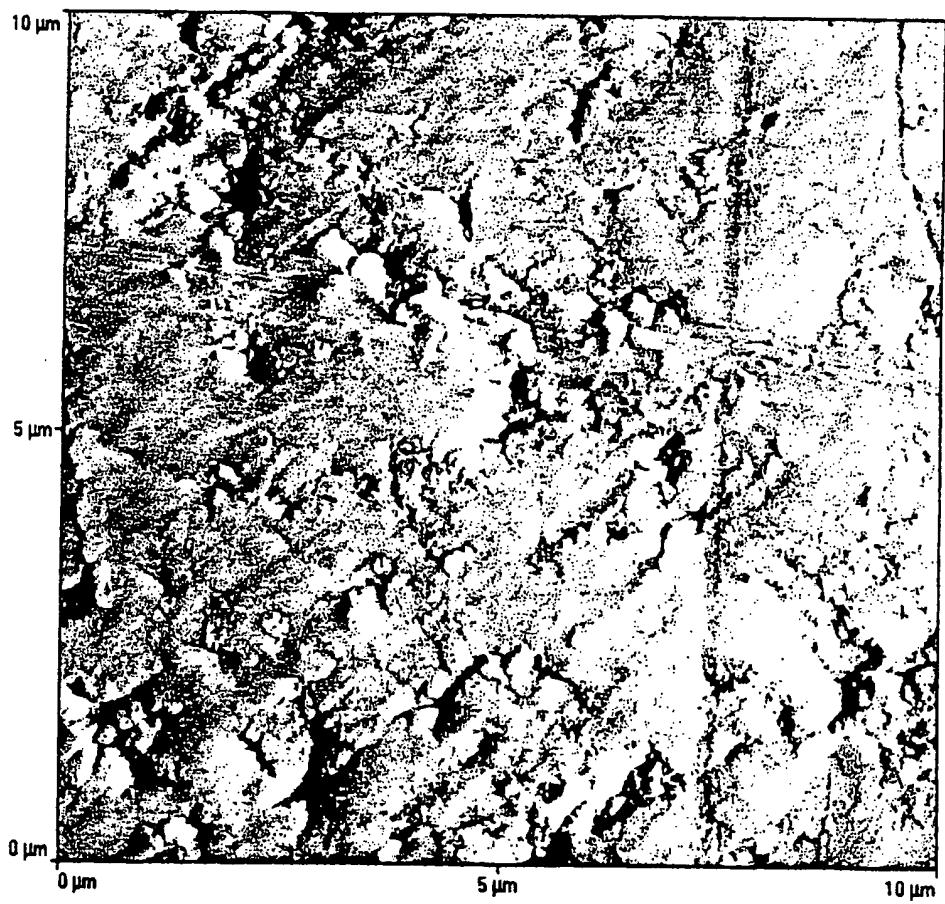


Fig. 3

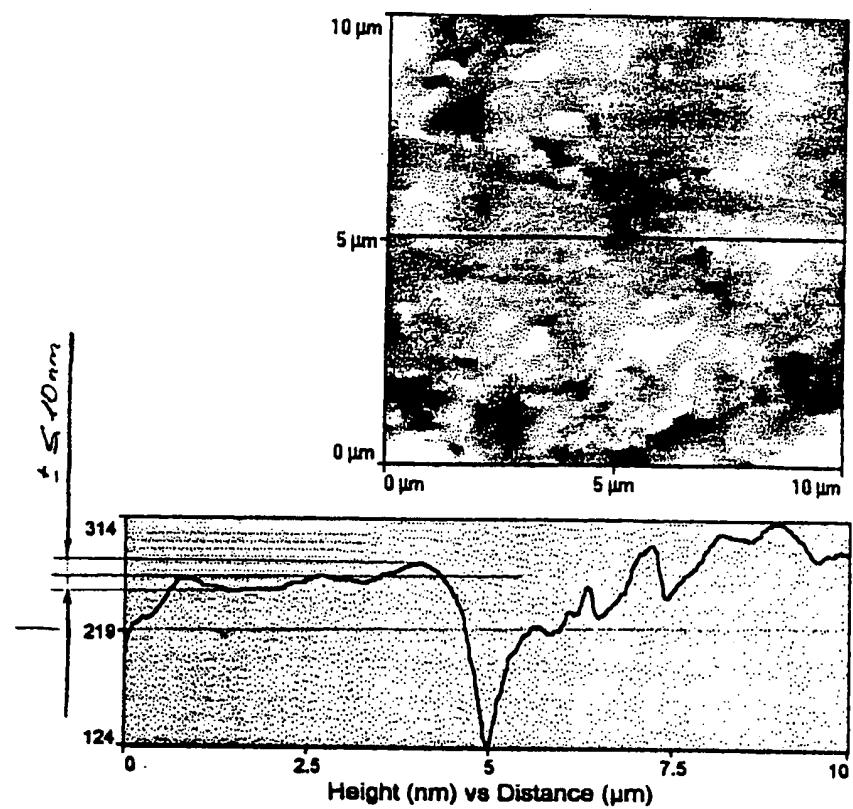


Fig. 4

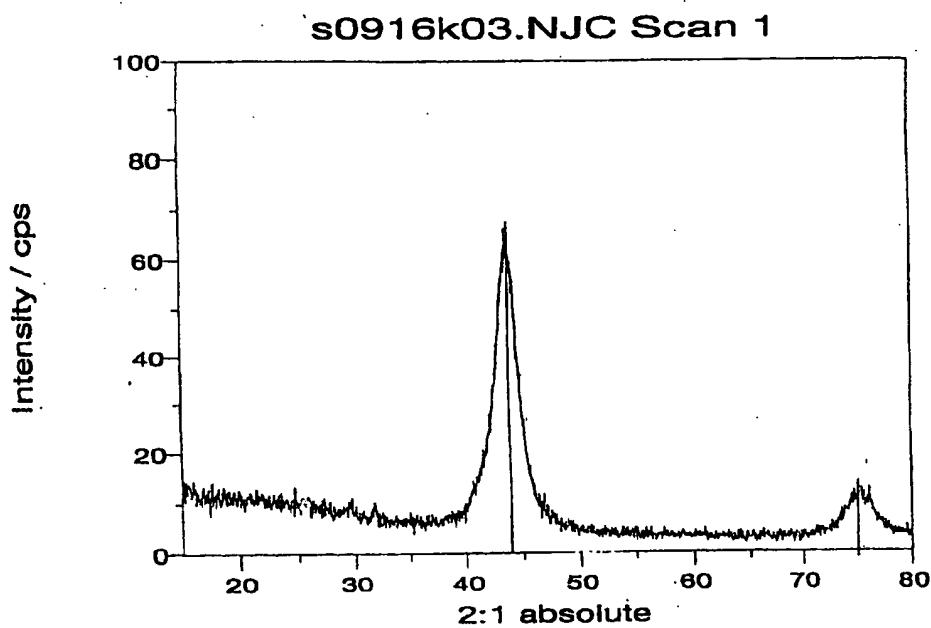


Fig. 5

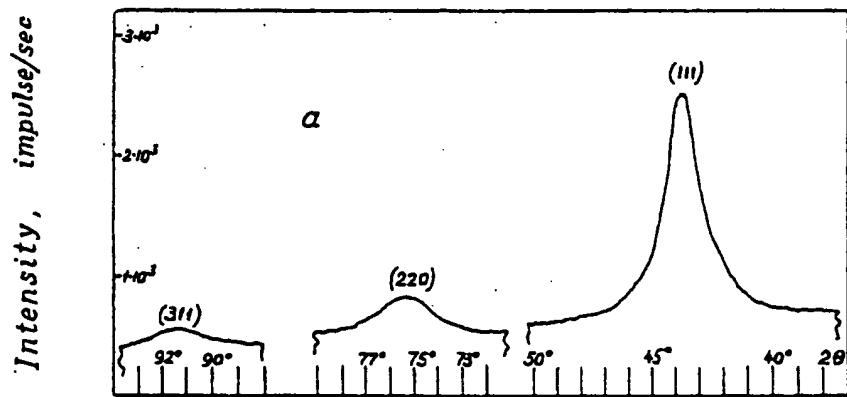


Fig. 6

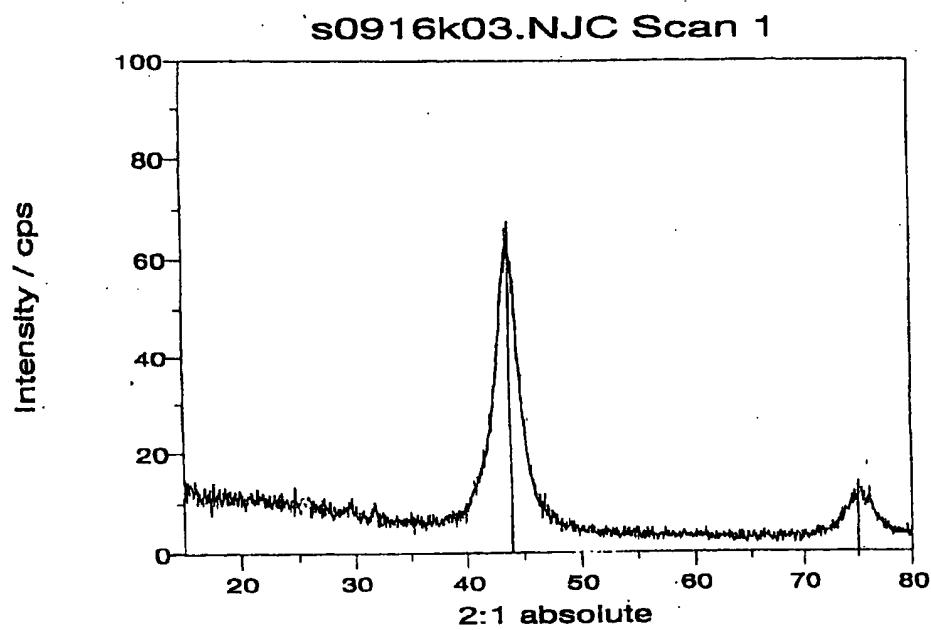


Fig. 5

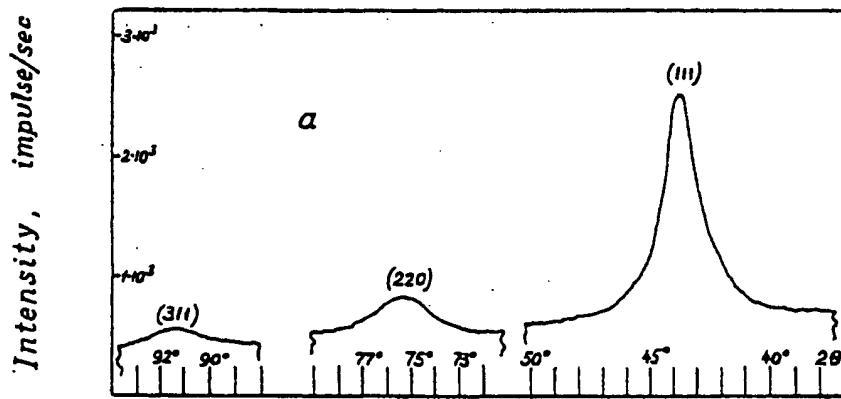


Fig. 6

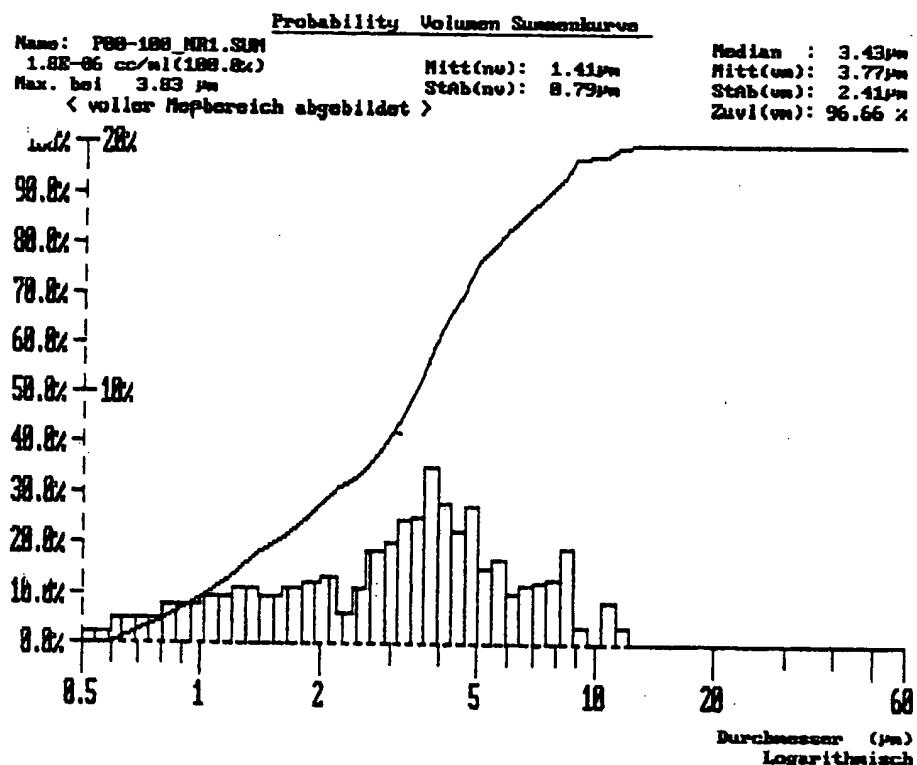


Fig. 7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatinal Application No  
PCT/DE 00/01885

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC 7 C01B31/06 C01B31/02 C09K3/14 C09K5/14 H01B3/02		
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>IPC 7 C01B C09K</p>		
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p> <p>WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, CHEM ABS Data</p>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>YOSHIKAWA M ET AL: "RAMAN SCATTERING FROM NANOMETER-SIZED DIAMOND"          APPLIED PHYSICS LETTERS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK,          vol. 67, no. 5, 31 July 1995 (1995-07-31),          pages 694-696, XP000520546          ISSN: 0003-6951          the whole document          ---</p> <p>DATABASE WPI          Section Ch, Week 199301          Derwent Publications Ltd., London, GB;          Class M11, AN 1993-005087          XP002151880          &amp; JP 04 333599 A (TOKYO DIAMOND KOGU SEISAKUSHO), 20 November 1992 (1992-11-20)          abstract          ---</p> <p>-/-</p>	5-9, 12
X		5-7, 12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
2 November 2000		15/11/2000
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Rigondaud, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/DE 00/01885

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 767 608 A (MATSUMOTO SEIICHIRO ET AL) 30 August 1988 (1988-08-30) claims 1-14 example 4	6
A	---	1
A	WO 90 05701 A (GOOD ANDREW CAREY) 31 May 1990 (1990-05-31) page 7, line 21 - line 30 ---	1,7,9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199315 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1993-121190 XP002151881 & JP 05 058784 A (TOYOTA CENT RES & DEV LAB), 9 March 1993 (1993-03-09) abstract ---	6,7
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MARUYAMA, KATSUHISA ET AL: "Synthesis of cubic diamond by hydrogen plasma jet" retrieved from STN Database accession no. 116:111974 CA XP002151879 abstract & KOGAI SHIGEN KENKYUSHO IHO (1991), 21(1), 23-30 , 1991, ---	1,5
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FEDOSEEV, D. V. ET AL: "Effect of ion flux on the growth of diamond-like films in a low-temperature plasma" retrieved from STN Database accession no. 128:161101 CA XP002151876 abstract & ZH. FIZ. KHIM. (1997), 71(6), 1137-1139 ' 1997, ---	1
		-/-

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Interr	nal Application No
PCT/DE 00/01885	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US;</p> <p>FEDOSEEV, D. V. ET AL: "Growth and properties of diamond-like films deposited from cyclohexane-argon mixtures in low-temperature plasma"</p> <p>retrieved from STN</p> <p>Database accession no. 126:134622 CA</p> <p>XP002151877</p> <p>abstract</p> <p>&amp; IZV. AKAD. NAUK, SER. KHIM. (1996), (10), 2419-2421 , 1996,</p> <p>---</p>	1
A	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US;</p> <p>FEDOSEEV, D. V. ET AL: "Diamond-like films deposition from the mixtures of cyclohexane with argon in low temperature plasma"</p> <p>retrieved from STN</p> <p>Database accession no. 126:11820 CA</p> <p>XP002151878</p> <p>abstract</p> <p>&amp; DOKL. AKAD. NAUK (1996), 349(2), 212-214 , 1996,</p> <p>---</p>	1
A	<p>BUERKI P R ET AL: "CO2-LASER-INDUCED VAPOR-PHASE SYNTHESIS OF HN-DIAMOND NANOPARTICLES AT 0.6 - 2 BAR"</p> <p>NANOSTRUCTURED MATERIALS, US, PERGAMON PRESS, TARRYWOOD, NY,</p> <p>vol. 4, no. 5,</p> <p>1 September 1994 (1994-09-01), pages 577-582, XP000460804</p> <p>ISSN: 0965-9773</p> <p>paragraph '05.2!'</p> <p>---</p>	6,7,12
A	<p>DE 40 38 190 A (GENERAL ELECTRIC)</p> <p>13 June 1991 (1991-06-13)</p> <p>claim 24</p> <p>---</p>	5
A	<p>DATABASE WPI</p> <p>Section Ch, Week 199425</p> <p>Derwent Publications Ltd., London, GB;</p> <p>Class E36, AN 1994-208076</p> <p>XP002151882</p> <p>&amp; TW 224 076 A (NAT SCI COMMITTEE),</p> <p>21 May 1994 (1994-05-21)</p> <p>abstract</p> <p>-----</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No
PCT/DE 00/01885

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 4333599	A 20-11-1992	NONE		
US 4767608	A 30-08-1988	JP 1716847 C JP 3046436 B JP 63107898 A		14-12-1992 16-07-1991 12-05-1988
WO 9005701	A 31-05-1990	NONE		
JP 5058784	A 09-03-1993	NONE		
DE 4038190	A 13-06-1991	AU 634601 B AU 6672590 A BE 1004218 A BR 9006262 A CA 2030049 A CN 1052340 A FR 2655639 A GB 2239011 A, B JP 1945094 C JP 4108532 A JP 6071549 B KR 9307855 B NL 9002600 A SE 9003939 A US 5419276 A US 5540904 A US 5310447 A ZA 9009526 A CA 2042267 A		25-02-1993 13-06-1991 13-10-1992 24-09-1991 12-06-1991 19-06-1991 14-06-1991 19-06-1991 23-06-1995 09-04-1992 14-09-1994 20-08-1993 01-07-1991 12-06-1991 30-05-1995 30-07-1996 10-05-1994 27-11-1991 12-12-1991
TW 224076	A	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01885

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	C01B31/06	C01B31/02	C09K3/14	C09K5/14	H01B3/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YOSHIKAWA M ET AL: "RAMAN SCATTERING FROM NANOMETER-SIZED DIAMOND" APPLIED PHYSICS LETTERS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, Bd. 67, Nr. 5, 31. Juli 1995 (1995-07-31), Seiten 694-696, XP000520546 ISSN: 0003-6951 das ganze Dokument --- DATABASE WPI Section Ch, Week 199301 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1993-005087 XP002151880 & JP 04 333599 A (TOKYO DIAMOND KOGU SEISAKUSHO), 20. November 1992 (1992-11-20) Zusammenfassung --- -/-/	5-9, 12
X		5-7, 12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzip oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. November 2000

15/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internales Aktenzeichen  
PCT/DE 00/01885

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 767 608 A (MATSUMOTO SEIICHIRO ET AL) 30. August 1988 (1988-08-30) Ansprüche 1-14 Beispiel 4	6
A	---	1
A	WO 90 05701 A (GOOD ANDREW CAREY) 31. Mai 1990 (1990-05-31) Seite 7, Zeile 21 - Zeile 30 ---	1,7,9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199315 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1993-121190 XP002151881 & JP 05 058784 A (TOYOTA CENT RES & DEV LAB), 9. März 1993 (1993-03-09) Zusammenfassung ---	6,7
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MARUYAMA, KATSUHISA ET AL: "Synthesis of cubic diamond by hydrogen plasma jet" retrieved from STN Database accession no. 116:111974 CA XP002151879 Zusammenfassung & KOGAI SHIGEN KENKYUSHO IHO (1991), 21(1), 23-30 , 1991, ---	1,5
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FEDOSEEV, D. V. ET AL: "Effect of ion flux on the growth of diamond-like films in a low-temperature plasma" retrieved from STN Database accession no. 128:161101 CA XP002151876 Zusammenfassung & ZH. FIZ. KHIM. (1997), 71(6), 1137-1139 , 1997, ---	1
	-/-	

## **INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

### **Internationales Aktenzeichen**

PCT/DE 00/01885

#### C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FEDOSEEV, D. V. ET AL: "Growth and properties of diamond-like films deposited from cyclohexane-argon mixtures in low-temperature plasma" retrieved from STN Database accession no. 126:134622 CA XP002151877 Zusammenfassung & IZV. AKAD. NAUK, SER. KHIM. (1996), (10), 2419-2421 , 1996, ---	1
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FEDOSEEV, D. V. ET AL: "Diamond-like films deposition from the mixtures of cyclohexane with argon in low temperature plasma" retrieved from STN Database accession no. 126:11820 CA XP002151878 Zusammenfassung & DOKL. AKAD. NAUK (1996), 349(2), 212-214 , 1996, ---	1
A	BUERKI P R ET AL: "CO2-LASER-INDUCED VAPOR-PHASE SYNTHESIS OF HN-DIAMOND NANOPARTICLES AT 0.6 - 2 BAR" NANOSTRUCTURED MATERIALS, US, PERGAMON PRESS, TARRYWOOD, NY, Bd. 4, Nr. 5, 1. September 1994 (1994-09-01), Seiten 577-582, XP000460804 ISSN: 0965-9773 Absatz '05.2! ---	6,7,12
A	DE 40 38 190 A (GENERAL ELECTRIC) 13. Juni 1991 (1991-06-13) Anspruch 24 ---	5
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199425 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1994-208076 XP002151882 & TW 224 076 A (NAT SCI COMMITTEE), 21. Mai 1994 (1994-05-21) Zusammenfassung -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01885

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 4333599 A	20-11-1992	KEINE	
US 4767608 A	30-08-1988	JP 1716847 C JP 3046436 B JP 63107898 A	14-12-1992 16-07-1991 12-05-1988
WO 9005701 A	31-05-1990	KEINE	
JP 5058784 A	09-03-1993	KEINE	
DE 4038190 A	13-06-1991	AU 634601 B AU 6672590 A BE 1004218 A BR 9006262 A CA 2030049 A CN 1052340 A FR 2655639 A GB 2239011 A, B JP 1945094 C JP 4108532 A JP 6071549 B KR 9307855 B NL 9002600 A SE 9003939 A US 5419276 A US 5540904 A US 5310447 A ZA 9009526 A CA 2042267 A	25-02-1993 13-06-1991 13-10-1992 24-09-1991 12-06-1991 19-06-1991 14-06-1991 19-06-1991 23-06-1995 09-04-1992 14-09-1994 20-08-1993 01-07-1991 12-06-1991 30-05-1995 30-07-1996 10-05-1994 27-11-1991 12-12-1991
TW 224076 A		KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**